1/7/1 DIALOG(R) File 347: JAPIO (c) 2001 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

DIE-BONDING ADHESIVE COMPOSITION

04-227782 [JP 4227782 A August 17, 1992 (19920817) PUB. NO.: PUBLISHED:

APPLICANT(s): E I DU PONT DE NEMOURS & CO [000706] (A Non-Japanese Company or Corporation), US (United States of America)

03-121846 [JP 91121846] April 25, 1991 (19910425) APPL. NO.: FILED:

7-515,698 [US 515698-1990], US (United States of America), April 26, 1990 (19900426) PRIORITY:

(19) []本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-227782

(43)公開日 平成4年(1992)8月17日

(51) Int.Cl. <sup>2</sup> C 0 9 J 171/10 9/02 11/04	識別記号 JFW JAS JAS	庁内整理番号 9167-4 J 6770-4 J 6770-4 J 8215-4 J	FI技術表示箇所	
161/06 161/28	J E S J E W	8215—4 J	審査請求 未請求 請求項の数13(全 7 頁) 最終頁に続く	
(21) 出願番号	特膜平3-121846		(71)出額人 390023674 イー・アイ・デユポン・ドウ・ヌムール・	
(22) 出顧日	平成3年(1991)4	月25日	アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO	
(31) 優先權主張番号 (32) 優先日 (33) 優先権主張国	515698 1990年4月26日 米国(US)		URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミントン、マーケツト・ストリート 1007 (72)発明者 マンーシエウン・チヤン アメリカ合衆国ペンシルベニア州19018. アールダーン. ローズウツドアベニユー216 (74)代理人 弁理士 高木 千嘉 (外2名)	

# (54) 【発明の名称】 ダイ接着接着剤組成物

# (57) 【要約】 (修正有)

【目的】高表面エネルギー基材へのICチップのきわめて迅速な接着に適している固体接着剤組成物の提供。

【構成】 (a) フレーク状の銀粒子60~80 重量%が (b) 92~99. 5 重量%の熱可塑性フェノキシ樹脂及び8~0. 5 重量%の熱的に交さ結合可能な樹脂より本質的になる固体で均質の非晶質重合体のハロゲン化物を含まないマトリックス10~20 重量%中に分散され、この重合体マトリックスは80~160 でのT g及び少なくとも $1.0~10^{5}$  psi(約 $1.0~10^{5}$  / 14 kg/cm²) の引張弾性率を有することになる、ICチップを高表面エネルギーの無機基材に接着するための接着剤組成物。

フェノキシ樹脂が構造式

(式中Xは、

よりなる群から選択される)である場合を含む。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) フレーク状の銀粒了60~80里 **虽%が(b) 92~99.5重量%の熱可塑性フェノキ** シ樹脂及び8~0.5 重量%の熱的に交さ結合可能な樹 脂より本質的になる固体で均質の非晶質重合体のハロゲ ン化物を含まないマトリックス40~20重量%中に分 散され、この重合体マトリックスは80~160℃のT g及び少なくとも1.0×10° psi (約1.0×10°/  $1.4~kg/cm^2$ )の引張弾性率を有することよりなる、【 Cチップを髙表面エネルギーの無機基材に接着するため 10 の接着剤組成物。

【請求項2】 成分(a)が65~75重量%のフレーク 状の銀である請求項1記載の組成物。

【請求項3】 熱交さ結合可能な樹脂が熱反応性のレゾ\*

よりなる群から選択される) に対応する請求項1記載の 組成物。

Xが 【請求項7】 【化3】

である請求項5記載の組成物。

【請求項8】

[(1:4]

である請求項5記載の組成物

【請求項9】 Xが

[化5]

\*一ル樹脂である請求項1記載の組成物。

【請求項4】 熱的に交さ結合可能な樹脂6~2重量% を含有する請求項1記載の組成物。

2

【請求項5】 熱的に交さ結合可能な樹脂がメラミンー ホルムアルデヒド樹脂である請求項1記載の組成物。

フェノキシ樹脂が構造式 【請求項6】

【化1】

(式中Xは、 [化2]

である請求項5記載の組成物。

重合体マトリックスのTgが100~ 【請求項10】 120℃である請求項1記載の組成物。

自己支持性のリポンの形態の請求項1 【請求項11】 記載の組成物。

【請求項12】 少なくとも1つの面が請求項1記載の 組成物でコーティングされている高エネルギー材料の基 材フィルム。

【請求項13】 (a) 微細なフレーク状の銀粒子60 ~80重量%が(b) 92~99.5重量%の熱可塑性 フェノキシ樹脂及び8~0.5 重量%の熱的に交さ結合 可能な樹脂より本質的になる固体で均質の非品質重合体 のハロゲン化物を含まないマトリックス40~20重量 %中に分散され、この重合体マトリックスが80~16 0℃のTg及び非揮発性有機溶媒に溶解して少なくとも

50 1.0×10<sup>5</sup> psi (1.0×10<sup>5</sup>/14 kg/cm²) の引

3

張弾性率を有することよりなる、厚型フィルムペースト 組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

# 【0001】 〔関連出顧相互参照〕

【発明の分野】本発明は、高表面エネルギー基材、例え ばアルミナ及び珪素へのICチップのきわめて迅速な接 着のために特に有用であるダイ接着(die attach)組成 物に向けられる。

#### [0002]

【発明の背景】ダイ接着接着剤(die attach adhesive s)の技術において従来なされた実質的な進歩にもかか わらず、きわめて迅速にオンラインでのみならず低温に おいても施用することができる上記接着剤についてきわ めて切実な必要性がなお存在する。更に、これらの新し い接着剤は、より高いワイヤーポンディング温度に耐え ることができ、又水分に対してより抵抗性でなければな らない。

【0003】集積チップ組立物の大量生産においては、 方法の生産性に特に決定的な工程は、集積回路(IC) チップをその基材に接合する工程である。上記の基材 20 は、鉛フレーム、ブレモルドセラミックパッケージ、ブ レモルドプラスチックパッケージ、セラミック基材及び プリント配線板等である。従来、このことは、ICチッ プを共融処理でか、無機パインダーを用いるか又は充て んされたエポキシ接着剤を用いて接合させることによっ てなされた。後者の2つの場合には、組立物を組立ライ ンから取り出し、何らかの方式で更に処理しなければな らない。例えば、無機パインダーの場合には、組立物を オフラインで焼成して無機パインダーの焼結及びICチ ップの基材への接合を行なう、即ち典型的には2時間ま 30 で、そしてしばしばそれより長くパートを組立系列から 取り出さなければならない。同様に、充てんされたエポ キシバインダーの場合には、組立物を組立系列から取り 出してエポキシ樹脂をキュアリング(交さ結合)させな ければならず、これは完了するのに数分から1時間を要 することがある。

【0004】当該技術の現状の上述した説明から、10 チップの基材への適当な接着をきわめて早く達成するこ とができるので「インライン」組立が可能となるICチ ップを基材に接合する方法に対してきわめて実質的な満 たされていない必要性があることは明白である。このよ うな方法の第一の目的は、より高い処理能力、より高い 収量、改善された器具の信頼性及び有効にコストの低下 を招来する接合系を持つことである。

【0005】これらの第一の目的を達成するためには、 搭載されたICチップを直接かつ直ちにワイヤーポンデ ィングに運ぶことができる高度に自動化されたインライ ン法 (オフライン処理を全くなくす) に適応できるとい う第二の目的をこの接合系が満たすことが必要である。

【0006】リポン形態の新しい高性能重合体が今や I 50 ルムペーストはスクリーンプリンティング等の方法によ

C 接着のために使用されようとしている。これらの重合 体は、常用の金ー珪素共融物、並びにエポキシ、ポリイ ミド及びガラスペースト法より利点がある。

【0007】この新しい世代の接着剤は、接着、純度、 ガス抜き、伝導性、応力及び棚/機械寿命に対する基本 的な要件を満たすか又は越える。高い生産ライン処理能 力、自動化の増大、廃棄物の減少、接合ライン厚さのコ ントロール、再処理可能性、空隙のない接合ライン及び 収量の上昇において、ペーストの取扱いに伴なう問題、 例えば糸引き/尾引き及び不適切な調合品質がないため に明らかな利点が実現される。

#### [8000]

【発明の概要】木発明は、その第一の態様においては低 温において高表面エネルギー基材にICチップをきわめ て迅速に接着させるのに適している固体接着剤組成物で あって、(a) フレーク状の銀粒子60~80重量%が (b) 92~99.5重量%の熱可塑性フェノキシ樹 脂、並びに8~0.5重量%のフェノールーホルムアル デヒド、メラミンーホルムアルデヒド及びそれらの混合 物から選択される熱交さ結合可能な樹脂より本質的にな り固体で均質の非晶質重合体のハロゲン化物を含まない マトリックス40~20重量%中に分散されていること よりなる組成物に向けられる。

【0009】他の一態様においては、本発明は、非揮発 性有機溶媒中上述した重合体の溶液中にフレーク状の銀 粒子が分散されている濃いフィルム接着剤ベーストに向 けられる。本発明は、上述した固体接着剤組成物から形 成されるテープ及びリポンにも向けられる。ここで使用 される場合用語「テープ」は、ポリエステルフィルム又 はポリイミドフィルム等の基材の一方又は両方の側に施 用される組成物のうすい層をいう。用語「リポン」は、 通常せまい幅に切断された組成物の自己支持性のうすい 層をいう。

### [0010]

【従来技術】U.S. 4,516,836, Ferratoこの特許は、エ ポキシ及び(又は)熱可塑性樹脂、並びに樹脂の柔軟性 を保つ有機グリコールの混合物よりなる相互接続のため の電導性材料に向けられる。U.S 1,179,983, AppeltらA ppeltらの特許は、フェノキシ樹脂、増粘剤、ポリエテ レン系不飽和化合物(アクリル酸又はメタクリ酸単量 体)、エポキシ又はエポキシド化ノポラック樹脂及び溶 媒よりなる光重合可能なはんだマスク組成物に向けられ る.

#### [0011]

【発明の詳細な記述】A. フレーク状の銀

銀の微細な粒子は、多種多様の電子構成要素中伝導性回 路パターンを形成させるために使用することができる濃 いフィルムペーストの製造にエレクトロニクス産業にお いて広く使用される。上記の応用においては、濃いフィ

õ

って施用され、乾燥して溶媒を除去するか、又は乾燥焼 成してペーストからの液体有機媒体の気化を行ない、そ して銀粒子の焼結を行なって集積回路バターンを形成さ せる。

【0012】上記濃いフィルムペーストの使用の際の経 験により、最終乾燥及び(又は)焼成されたペースト、 即ちそれから製造された回路の比電導度は、フレーク状 の銀粒子の使用によって実質的に改善することができる ことが教示された。この理由により、エレクトリニクス 産業にわたって使用される濃いフィルムペーストの大部 10 は、精造式 分は、球状又は半球状粒子ではなく銀のフレーク形状の 粒子を用いる。

【0013】フレーク状の銀粒子は、主として比較的球 状の粒子をボールミル処理することによって形成され る。しかし、ポールミル処理操作において銀粒子の形状 がフレーク形態に変化するに従って、かなり可鍜性の銀 粒子が冷間圧接(融合)を受けることを防止するのに十 分な量の表面活性剤をミル処理される塊に添加すること が大ていの場合に必要である。

【0014】本発明の方法において使用することができ 20 るフレーク状銀は、長鎖脂肪酸と混合してミル処理され ており、又1Cチップパッケージングの長期の信頼性の 要件を満たすために低濃度のイオン性汚染物を持つ商業 用のグレードのものである。

【0015】脂肪酸塩の長鎖部分は、通常ステアリン 酸、バルミチン酸又はラウリン酸又はそれらの混合物か ら誘導される。しかし、他の天然および合成の長鎖脂肪 酸を、同様に使用することができる。この目的のために 最も普遍的に使用される材料は、有効性及び工業用グレ ードの比較的低いコストの両方の理由から、工業用グレ 30 ードのステアリン酸ナトリウムである。即ち、工業用グ レードのステアリン酸ナトリウムは、主にステアリン酸 ナトリウムであるが、比較的少量のバルミチン酸ナトリ ウム及びラウリン酸ナトリウムも含有する混合物であ る。他の適当な長鎖脂肪酸は、オレイン酸及びリノレイ ン酸等の材料を含む。

【0016】組成物が基材に施用されるとき銀フレーク が重複する傾向によって得られる電気及び熱伝導度の向 上を得るために、銀粉末ではなくフレーク状の銀が本発 明の組成物中使用される。比較的サイズの大きい(10 ~30 μ 動 ものの使用は、比較的低い銀の負荷におい て高い電導性を達成するのに特に有益である。

【0017】接着剤の適当な電気及び熱伝導性を得るた

めに少なくとも60重量%のフレーク状の銀を使用する べきである。一方、若干の適用の場合に接合強度が許容 されないレベルまで低下することがあるという理由か ら、80重量%以下の鍵を使用することが好ましい。

6

# 【0018】B. フェノキシ樹脂

ここで使用される場合用語「フェノキシ樹脂」は、ピス フェノールとエピクロロヒドリンとの反応から誘導され る非晶質高分子量ポリ(ヒドロキシエーテル)をいう。 特に、本発明の組成物中使用するためのフェノキシ樹脂

【化6】

(式中Xは次の部分から選択される:

[0019]

【表1】

X	Tg, C
CH, CH, -C-CH,-CH- CH,	7 5
- C H 4-	8 0
-CH-	9 5

-740-

8 Tg. °C X 135 CH:-CH3 140 155 CH3 175

【0021】上に列記された最終の4つのX部分は、こ の型のフェノキシ樹脂をつくるのに使用される時、12 0 ℃を超えるTg値を有する重合体を生じ、それはそれ だけでは本組成物中使用するのに適さない。それにもか かわらず、上記の重合体は、ブレンドが均質であり、か つ得られるプレンドのTgが約120℃を超えないかぎ り、比較的低いTgを有するフェノキシ樹脂と混合して 使用することができる。

【0022】上述したフェノキシ樹脂又はそれらのブレ 30 ンドは、80~160℃のTg及び少なくとも1×10 <sup>5</sup> psi(1×10<sup>6</sup>/14 kg/cm²) の引張弾性率(tensil e modulus) を持たなければならない。80℃より低い Tgを有する非晶質の重合体は、施用の間に流動する傾 向があり、一方比較的高いTg値を有する重合体は、基 材に迅速な接着を有効に得るのに十分には溶融しない。 100~120℃のTg範囲が好ましい。

[0023] 本発明中使用するためのフェノキシ樹脂 は、根跡のハロゲンがきわめて敏感な電子産業において 組成物の有効性を妨害しないように、いかなる種類のハ 40 ロゲン化物基も含有しないことが肝要である。

【0024】ここで使用される型のフェノキシ樹脂を製 造する化学及び方法は、Encyclopedia of Polymer Scie nce and Technology, 10巻, 111~122頁(1964)に詳細に 記載されている。

【0025】C. 熱的に交さ結合可能な樹脂 本組成物中使用するのに適している熱的に交さ結合可能 な樹脂は、フェノールーホルムアルデヒド、メラミンー ホルムアルデヒド及び尿素-ホルムアルデヒド樹脂であ る。処理温度が約200℃を超える場合には、フェノー 50 ノールのホルムアルデヒドとの反応から作られる熱反応

ルーホルムアルデヒド又はメラミンーホルムアルデヒド 樹脂の方が熱安定性であるので、それらを使用すること が好ましい。

【0026】フェノールーホルムアルデヒド樹脂は、ア ルデヒドとフェノールとの縮合によって形成され、メラ ミンーホルムアルデヒド樹脂は、アルデヒドのメラミン との縮合によって形成される。両方の型の樹脂は熱硬化 性である。

【0027】最も使用されるアルデヒドはホルムアルデ ヒドであるが、他のアルデヒド、例えばアセトアルデヒ ドも用いることができる。メチレン放出及びアルデヒド 放出剤、例えばバラホルムアルデヒド及びヘキサメチレ ンテトラミンは、所望の場合にはアルデヒド剤として用 いることができる。

【0028】種々のフェノールを使用することができ る:例えば、用いられるフェノールは、フェノールそれ 白身、クレゾール、又は直鎖、分枝鎮もしくは環状構造 を有する炭化水素残基で芳香環中水素が置換されている 置換フェノールであることができる。 フェノールの混合 物も用いられることが多い。これらの樹脂を得るために 用いられる特定の例の中にはpーフェニルーフェノー ル、pーtープチルフェノール、pーtーアミルフェノ ール、シクロベンチルフェニル及びオルト、メタメはパ ラ位にブテニル基を有するモノブテニルフェニル等の、 又二重結合が炭化水素鎖中種々の位置に存在する不飽和 炭化水素置換フェノールが含まれる。普通のフェノール 樹脂はフェノールホルムアルデヒドである。

【0029】特に好ましい型のフェノール樹脂は、フェ

10

性のレソール樹脂である。

【0030】本組成物中交さ結合性樹脂の量は、有益な 程度の交さ結合を得るために少なくとも 0.5 重量%で なければならない。その外、交さ結合性樹脂は又、基材 のぬれを促進することによって接合強度を強くし、接合 された接着剤の水抵抗性を強くする。一方、接着剤が過 度の収縮を受け、又接着を低下させることがあるという 理由により、約8重量%より多い交さ結合性樹脂を使用 することは望ましくない。2~6重量%の交さ結合性樹 少量で使用され、施用の間短かい時間のみ交さ結合条件 下にあるという理由により、本発明中使用される交さ結 合性樹脂の少量ははなはだしい交さ結合を受けないこと が留意されるべきである。それにもかかわらず、それら は、水分敏感性、過度の収縮及び低い接合の強度を避け るために本発明の本質的な構成要素である。

# 【0031】D. 処方 (formulation)

本発明の組成物は、処方の意図がテープ製造であっても リポン製造であっても同様に処力することができる。本 発明の組成物の好ましい処方法は、フェノキシ重合体を 20 極性密媒、例えばメチルエチルケトン又はトルエン又は この2つの溶媒の混合物に溶解することである。ところ が、ベースト調製品においてはジアセトンアルコール又 はモノメチルプロピレングリコールエーテルであり、そ れらは共に低揮発性有機溶媒である。次にこの溶液に交 さ結合性重合体及びフレーク状の銀を添加し、この混合 物をかきまぜて銀を液体媒体中均一に分散させる。勿 論、銀の量が分散物の粘度を支配する。即ち、比較的少 **量の溶媒を使用して濃いフィルムベーストを形成させ、** 比較的大量の溶媒を使用してテープ又はリポンとして流 30 し込むのに十分な低い粘度の分散液を形成させる。

【0032】本組成物がテープとして形成されるときに は、媒体又は高表面エネルギー基材、例えばポリイミド フィルム、金属はく又は繊維ガラス織物上に流動性分散 物を流し込むか又は押し出す。しかしリポン形態で使用\_\_(\) される場合には、容易にそれから釈放することができる 低表面エネルギー基材、例えばポリプロピレンコーティ ング紙又はボリエステルフィルム上に流し込まれる。両 \*\* 方の場合共に、流込み又は押出しの後、キャストフィル ムを乾燥してそれから溶媒を蒸発させることによって乾 燥し、このようにして重合体中分散されたフレーク状の 銀の固体マトリックスを形成させる。

#### [0033]

### 【実施例】〔実施例1〕

(フェノキシ/フェノールホルムアルデヒド接着剤溶 液)UCAR(商標)PKHJフェノキシ樹脂28重量 %を含有する樹脂溶液(溶液A)を、メチルエチルケト ン(MEK)にPKHJ樹脂を溶解することによって調 製した。溶液A 400gを7gのフェノールホルムア ルデヒド樹脂UCAR (商標) BRL-2741と混合 50 【0040】〔実施例5〕ジアセトンアルコール40g

することによって接着剤溶液を調製した。

## 【0034】〔実施例2〕

(銀充てんリポン接着剤) 実施例1における接着剤溶液 20gの試料をフレークサイズ5~30ミクロンを有す る銀のフレーク、好ましくはMetz銀フレーク25号 13.5gと混合して均一な分散液とした。

【0035】この分散液を、8ミルのコーティングナイ フを使用して担体フィルム(Mylar(商標)ポリエ ステルフィルム又はレリーズ紙)上コーティングした。 脂を使用することが好ましい。交さ結合性樹脂は上配の 10 コーティングをオーブン中  $8.0 \, \odot$ において  $5 \, \odot$ 間、次に 150℃において10分間乾燥した。接着剤コーティン グを担体フィルムから剝離し、次に0. 200インチ (約5㎜) のリボンに切り裂いた。

【0036】ダイーポンディングを試験するため、リポ ンから切られた接着剤プリフォームを0.200半方イ ンチ(約1. 3 cm²) 金裏打ち珪素ダイス及び録スポット 鉛フレームに自動ダイーポンダー(European Semicondu ctor Equipment Centre, Cham スイス)上で接合した。 典型的なダイーボンディング条件は次のとおりである: 250~275℃のポンディング温度、0.5~1秒の ポンディング時間及び200~350gのポンディング 力。ダイーボンディングされたパーツを、ダイ剪断試験 機(Hybrid Machine Products Corp., Canon City, Colo rado)上でダイ剪断力について試験した。典型的なダイ 剪断強度値は1~1.5kg/㎜²であった。

【0037】接着剤試料の電気体積抵抗率を、30秒2 5 0℃のペーク又は30分150℃のペーク後2.5㎜ 幅の接着剤ストリップ電気抵抗を測定することによって 求めた。典型的な抵抗率値は $1\sim3 imes10$  4オームcmで あった。

### [0038] (実施例3)

(小型銀フレークを用いる接着剤) 実施例2と同じ接着 剤分散液試料を、Metz 25号銀の代りにフレーク サイズ1~10ミクロンを持つ銀フレークを使用して調 製した。接着剤リポン試料を調製し、次に実施例2と同 様にダイ剪断強度及び電気抵抗率について試験した。典 型的なダイ剪断強度値は0.17~0.6 kg/mm²であり、 典型的な体積抵抗率値は3~6×10<sup>-1</sup>オームcmであっ た。

# [0039] (実施例4)

(接着剤含有エポキシキュアリング剤) 実施例1の接着 剤溶液27gおよびEpon 828エポキシ樹脂0.4 gを混合することによって接着剤溶液を調製した。この 接着剤溶液に銀のフレーク19.4gを添加し、次にこ の混合物を混合して均一な分散液とした。この分散液 を、実施例に記載されたのと同様にして接着剤リボン試 料に変換した。リポン試料についてダイーポンディング 及びダイ剪断強度を試験した。典型的なダイ剪断強度は  $0.05\sim0.3$  kg/mm² に過ぎなかった。

11

及びメチルエチルケトン5gを含有する混合溶媒にフェノキシPKHJを溶解することによってフェノキシ樹脂溶液を調製した。この樹脂溶液にUCAR BRL-2741レゾール樹脂0.9g及び銀のフレーク36.8gを添加し、混合して均一なペーストとした。典型的な粘度は75~85ポアズ (Brookfield LVT粘度計、3号スピンドル、12rpmにおいて; Brookfield Engineering Lab. Inc., Stoughton, Massachusetts.米国)であった。

【0041】 (実施例 6】 実施例 5 同様の操作によって 10 接着剤ベーストを調製した。これは 150 でより低い温度において処理することができる。トルエン 17.5 度び 1- メトキシー 2- プロパノール 17.5 gよりなる混合溶媒にフェノキシPKHJ 15 gを溶解した。この樹脂溶液にレゾール樹脂 0.9 gおよび鍛のフレー

12

ク36.8gを添加し、次に混合して均一なペーストとした。このペーストの典型的な粘度は65~75ポアズであった。

#### 用語例

UCAR (商標) は、レゾール樹脂についてUnion Carbide Corporation, Danbury, CTの商品名である。

【0042】Metz 25は、フレーク状の銀についてMetz Metallurgical, South Plainfield, NJの取引名である。

10 【0043】Mylar (商標) は、ポリエステルフィルムについてE.I.du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilnington, DEの商標である。

【0044】 Epon(商標) は、工ポキシ樹脂についてShell Chemical Co., Houston, TXの商標である。

### フロントページの統き

(51) Int. Cl. 5

識別記号 庁内整理番号

D 7244-5G

H01B 1/22 H01L 21/52

E 9055-4M

FI.

技術表示箇所